

JAPANESE PATENT OFFICE (JP) 20-2-49

PATENT JOURNAL (A)

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 4-193782

Technical Indication Section

Int. Cl. ⁵ :	C 04 B 38/06
Identification code:	D
Sequence Nos. for Office Use:	7202-4G
Application No.:	Hei 2-321062
Application Date:	November 27, 1990
Publication Date:	July 13, 1992
No. of Inventions:	2 (Total of 11 pages)
Examination Request:	Not requested

PRODUCTION OF MULLITE POROUS BODY

[*Muraito takohshitsutai no seizoh houhoh*]

Applicant:	Toshiba Monoflux Corp. Itoju Building 4-4, Hisamatsu-cho Nihonbashi, Chuo-ku Tokyo
------------	--

Inventors: Masanori Saitoh
c/o Toshiba Monoflux
Itoju Building
4-4, Hisamatsu-cho
Nihonbashi, Chuo-ku
Tokyo

Mikio Mori
c/o Toshiba Monoflux
Itoju Building
4-4, Hisamatsu-cho
Nihonbashi, Chuo-ku
Tokyo

Agent: Tohru Tanabe
Patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

Specification

1. Title of the invention

Production of mullite porous body

2. Claim of the invention

(1) The production of a mullite porous body characterized by the fact that molding is carried out for a mixture produced by mixing 5~100 parts by weight of a carbon powder with 100 parts by weight of a mixture comprising 95~50 wt% of clay and 5~50 wt% of AlF_3 ; the molding is baked at a temperature suitable for formation of mullite acicular crystals, and further heating is provided under oxidation conditions to remove residual carbon leaving a mixture of mullite acicular crystals.

(2) The production of a mullite porous body characterized by

the fact that molding is carried out for a mixture produced by mixing 5~100 parts by weight of a graphite powder with 100 parts by weight of a mixture comprising 95~50 wt% of kaolinite powder and 5~50 wt% of AlF_3 powder; the molding is baked at a temperature in the range of 1200~1500°C, and further heating is provided under oxidation conditions to remove residual carbon leaving a mixture of mullite acicular crystals behind.

3. Detailed description of the invention

[Field of industrial application]

The present invention pertains to a method of manufacturing a mullite porous body.

[Prior art]

Several methods on manufacturing a mullite porous body are public knowledge.

For example, a method of producing a mullite porous body with natural minerals is known. First, clay is molded and the molding is baked to generate mullite acicular crystals inside the baked body. When elution of the large amount of vitreous body produced along with the mullite acicular crystals is carried out using a solution such as HF, the insoluble mullite acicular crystals are left in the form of a mixture, and a porous body is produced. For further information, see the *Theses of the Ceramics Society of Japan* 96[11] 1081-86 (1988) and 98[4]339-47(1990).

[p. 2]

As a similar method, the invention published in Japanese Kokoku [Examined] Patent Application No. Hei 2-12910 [1990] can be mentioned.

In general, mullite acicular crystals are likely to be produced when an excess of the silica component is present in the composition compared to the case of a mullite composition comprising alumina and silica components. In general, the excess silica component forms a liquid vitreous body. The liquid phase is an environment for the associated reaction that fosters production of acicular crystals.

The common trend in the prior art has been the full utilization of above-mentioned liquid phase reaction in order to produce mullite acicular crystals efficiently.

[Problems to be solved by the invention]

Full utilization of the liquid phase reaction is very effective for production of mullite acicular crystals, but from the standpoint of production of a porous body comprising mullite acicular crystals, the technology of the prior art encompasses the difficulties described below.

1) High-temperature baking is required. For example, in many cases, a high temperature in the range of 1400~1700°C is required.

2) In order to produce a porous body final product, an elution process for the vitreous body with HF or a hot alkali is required.

3) The density of the molded item after baking and before elution of the vitreous body is high and it is difficult for the HF solution to penetrate it. The mullite acicular crystals are hardly soluble in HF, but slow dissolving occurs upon extended contact. Therefore, an HF treatment for only a short time is possible. And as a result, production of molded items with greater thicknesses or molded items having complex shapes cannot be achieved.

The purpose of the present invention is to provide a method of manufacturing a mullite porous body without the difficulties of the prior art listed above.

[Means to solve the problem]

In summary, the first invention of the present application is the production of a mullite porous body characterized by the fact that molding is carried out for a mixture produced by mixing 5~100 parts by weight of a carbon powder with 100 parts by weight of a mixture comprising 95~50 wt% of clay and 5~50 wt% of AlF_3 ; the molding is baked at a temperature suitable for formation of mullite acicular crystals, and further heating is provided under oxidation conditions to remove residual carbon leaving a mixture of mullite acicular crystals.

In summary, the second invention of the present application is production of a mullite porous body characterized by the fact that molding is carried out for a mixture produced by mixing 5~100 parts by weight of a graphite powder with 100 parts by

weight of a mixture comprising 95~50 wt% of kaolinite powder and 5~50 wt% of AlF_3 powder; the molding is baked at a temperature in the range of 1200~1500°C, and further heating is provided under oxidation conditions to remove residual carbon leaving a mixture of mullite acicular crystals behind.

[Work of the invention]

AlF_3 and carbon undergo a reaction that reduces the formation temperature of the mullite acicular crystals produced inside the clay. Furthermore, the production ratio of the material is increased. In addition, the glass matrix is dispersed into many small blocks by the carbon powder during the course of baking and is vaporized under reduction, and released outside the system. The carbon left in the system is heated in an oxygen-containing atmosphere and it undergoes oxidation and is dissipated, and finally, a vitreous body made of a mixture of mullite acicular crystals is left behind.

[Application Examples]

In the following, the present invention is explained in further detail with application examples.

The present invention pertains to a method of producing a light weight mullite porous body with low air flow resistance comprising a mixture of many mullite acicular crystals.

In the present invention, clay refers to a variety of clay minerals containing Al_2O_3 and SiO_2 as main ingredients.

The above-mentioned clay minerals undergo a chemical reaction upon baking and produce mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

In general, the above-mentioned clay minerals have associated water of crystallization. The water of crystallization undergoes dehydration when calcination is carried out at an appropriate temperature and the anhydride is produced.

As a rule, the mixing ratio in the present invention is calculated taking into consideration the fact that water of crystallization is included, but needless to say, [the invention] can be applied to an anhydride as well. When an anhydride is used, the mixing ratio is determined taking into consideration the fact that the water of crystallization is removed from the clay containing the water of crystallization.

In general, when a clay containing water of crystallization is used, the yield of mullite acicular crystals is greater than is the case when an anhydride is used. Furthermore, when the clay containing water of crystallization is used, the length of the crystals is likely to be greater than is the case when a clay without water of crystallization is used.

Furthermore, based on the yield of the mullite acicular crystals, kaolinite is especially desirable among the various types of clay minerals.

For different types of clay minerals that can be used in the present invention, halosite, dekkalite [*phonetic*], ball clay, china clay, filler clay, flint clay, soft clay, shale clay, wood

clay, frog-eye clay, hydrothermal clay, etc. can be mentioned. In some cases, a clay containing a relatively high proportion of metal oxides other than SiO_2 and Al_2O_3 such as bentonite can be used as well.

In this case, it is not necessary to pulverize the clay at the time of use since the crystals of the clay are very fine.

Carbon means the substance represented by the chemical symbol C and substances capable of easily forming C. For above-mentioned carbon, for example, carbon black, vitreous carbon, activated carbon, natural graphite, synthetic graphite, carbon fiber, pyrolytic carbon, and impermeable carbon can be mentioned for the former, and synthetic resins such as phenolic resin, furan resin, and acrylic resin can be mentioned for the latter.

Among carbons listed above, an especially desirable substance is graphite. When graphite is used, obvious development of the mullite acicular crystals can be observed, and the yield of mullite acicular crystals is high. In general, carbon is used in the form of a powder. From the standpoint of reactivity, it is desirable when the size of the powder particles is smaller, but from the standpoint of molding properties, a powder with particles that are too small in size is not desirable. In general, a powder having particles with a diameter in the range of $0.5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ is used. Carbon promotes formation and development of mullite acicular crystals and disperses excess SiO_2 and reduces and finally vaporizes and evaporates that substance. As explained above, [the substance] exists in the

molded item in the form of a fine block structured consisting of excess SiO_2 or a vitreous body mainly composed of SiO_2 formed during the course of the baking process.

Therefore, as a result of the carbon, the voids around the acicular crystals produced is not filled with SiO_2 or a vitreous body mainly composed of SiO_2 at a high density. And many uniform through holes are produced. Suitable voids formed in the baked body become passages for evaporation of the above-mentioned SiO_2 component in the final stage of baking.

Along with the clay, AlF_3 becomes a source of supply of the Al_2O_3 component required for production of mullite acicular crystals, and at the same time, reduces the mullite acicular crystal formation temperature.

The material is pulverized as finely as possible at the time of use.

As explained above, the specified raw materials are mixed at the specified mixing ratio to produce a mixture, molding is carried out for the mixture, and further baking of the molded item is carried out in the present invention.

[p. 4]

In this case, it is desirable when the above-mentioned baking is done in a container that has an adequate seal. In this case, a container with an adequate seal means a sealed container in which the SiO_2 component evaporated as a result of reduction with carbon at the time of baking and can be removed from the container.

The atmosphere inside the container at the time of baking is not especially limited. For example, non-oxidizing atmosphere can be used, or a small amount of oxygen can be included. When oxygen is included, a part of the carbon inside the container is oxidized and removed, but a part of the carbon remaining in the container until at least the end of the baking process can be tolerated. In specific terms, when a crucible with a lid is used, the above-mentioned container state can be easily achieved when the lid is placed on the container or the lid is slightly open.

After baking, a molded item comprising mixed mullite acicular crystals, an amorphous mullite body dispersed in the voids of the above-mentioned mullite acicular crystals, carbon, etc. is left in the container.

Heating of the above-mentioned molded item is done in air or an oxygen-containing atmosphere and residual carbon is removed by oxidation.

The heat treatment temperature used is a temperature sufficient to promote oxidation and removal of the residual carbon and is not especially limited. In general, a temperature of approximately 800°C is used. In specific terms, for example, the lid is removed from the container used for baking while the specified temperature is maintained and is left off.

Molding is performed by a conventional method. For example, a small amount of water or organic solvent, or a solution containing a further binder is added to the raw material mixture,

and molding is done by means of press molding or extrusion molding. When a binder is used, a binder that does not interfere with formation of the mullite acicular crystals is used. As examples of the above-mentioned binder, many different types of organic synthetic resins, natural adhesives, colloidal silica, colloidal alumina, colloidal zirconia, etc. can be mentioned.

The reason the mixing ratio of the AlF_3 is in the range of 5~50% in the material containing AlF_3 and clay in the present invention is because the temperature used for formation of mullite from the clay cannot be achieved and an adequate acicular ratio of the material cannot be achieved when less than 5% of the above-mentioned component is used.

Furthermore, when the mixing ratio of the AlF_3 exceeds 50%, molding is difficult.

The reason why 5~100 parts of carbon is added for 100 parts of the sum of the AlF_3 and clay is because when 5 parts or less is used, dispersing of an amorphous vitreous body or mullite body in the voids surrounding the mullite acicular crystals cannot be achieved, and the acicular ratio of the mullite crystal cannot be promoted.

On the other hand, molding is not possible when an amount that exceeds 100 parts is used.

It is desirable when a baking temperature in the range of 1000~1700°C is used. When the temperature is below 1000°C, formation of mullite acicular crystals is less likely to be achieved. On the other hand, when the temperature exceeds

1600°C, in addition to mullite acicular crystals, formation of β -SiC is observed; furthermore, a part of the mullite acicular crystals produced become fused and the bulk specific gravity is likely to increase. Especially, when a temperature of above 1700°C is used, decomposition of the mullite acicular crystals is increased; thus, [such a temperature] is not desirable.

It is especially desirable when the baking temperature is in the range of 1200~1500°C. A significantly higher growth of the mullite porous body is observed in the above-mentioned temperature range and the yield is higher as well.

[Test Examples]

In order to explain the present invention further and in specific terms, test examples are used.

Mixing was carried out for a kaolin powder imported from New Zealand, AlF_3 powder, and graphite powder at different mixing ratios.

[p. 5]

For the above-mentioned mixtures produced, a 3% solution of polyvinyl alcohol was added and thorough mixing was performed and press molding was done under a pressure of 200 Kg/cm² so as to produce a sheet-like material with a thickness of 5 mm.

In production, the mixing ratio of AlF_3 included in the mixture comprising kaolin and AlF_3 was changed to 5%, 10%, 30% and 50%, and for 100 parts of the above mixture comprising kaolin and AlF_3 , 5 parts, 10 parts, 30 parts, 50 parts and 100 parts

each of graphite powder were mixed.

Each molded item was placed in an alumina crucible with a cover, and baking was performed in an electric furnace at three different temperatures of 1300°C, 1400°C and 1500°C for 2 hours. Subsequently, the cover of the crucible was removed, heating was performed at a temperature of 800°C for 2 hours, an oxidation treatment was carried out for the residual graphite, and production of a mullite porous body was performed.

Meanwhile, for comparison, the mixing ratio of the AlF_3 for the mixture comprising kaolin and AlF_3 was changed to 0% and to 3%, and the mixing ratio of the graphite powder was changed to 0 parts and to 3 parts for 100 parts of the mixture comprising kaolin and AlF_3 , and molding was done as in the test example above and baking was done for each at each of the above-mentioned temperatures.

For the mullite porous bodies produced above, measurements were made of the yield of mullite acicular crystals, porosity %, bulk specific gravity, and yield %. The measured results, along with the mixing ratio of the raw materials, are shown below in Table I-Table III.

Table I, Table II, and Table III correspond to baking temperatures of 1300°C, 1400°C, and 1500°C, respectively. Furthermore, the analysis values of the kaolin powder imported from New Zealand used for the test are shown in Table V.

In each Table, the shrinkage factor (%) is the ratio of the

difference in size before baking versus after baking compared to the size before baking. A positive number represents shrinkage as a result of baking and a negative number represents expansion as a result of baking.

The observed yield of mullite acicular crystals is graded according to four categories and they are indicated by an x, Δ [triangle], O [circle], and \odot [double circle]. The yield of the mullite acicular crystals increases in the order of Δ [triangle] < O [circle] < \odot [double circle] < and x, which represents the category where formation of mullite acicular crystals is not observed at all.

[Triangle] Δ and [circle] O represent groups where formation of mullite acicular crystals is observed, but the ratio is low and is outside the range of the present invention, and \odot [double circle] represents the category where a high yield of mullite acicular crystals is achieved and is within the range of the present invention.

In Comparative Examples 1~16, 17, 18, 19~20, 21, 22, 23~38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45~60, 61, 62, 63, 64, 65, and 66 of Table I~Table III, the mixing ratio of AlF_3 is in the range of 0~3% or a mixing ratio of graphite in the range of 0~3 parts in all cases, and either mullite acicular crystals is not produced at all, or when produced, the yield achieved is not adequate. Furthermore, the porosity is low and shrinkage factor is high in all cases of the comparative examples.

On the other hand, the mixing ratio of AlF_3 is in the range of 5~50% and the mixing ratio of graphite is in the range of 5~100 parts in all cases of the application examples, and as indicated by © [double circle], the acicular ratio is very good, and the yield of mullite acicular crystals is sufficiently high.

At the same time, the porosity is sufficiently high in most cases and the shrinkage factor is low. Furthermore, the length of the mullite acicular crystals is relatively high when the above-mentioned conditions are used.

In the following, the baking temperature is explained with test examples.

Among the mixing ratios shown in Tables I~III, the baking temperature was changed from 900°C to 1700°C at intervals of 100°C for the case where the mixing ratio of AlF_3 is 30% and mixing ratio of graphite is 50% [sic].

The results obtained are shown in Table IV and Fig. 1 below.

[p. 6]

In Table IV, the baking temperature used in Comparative Example 67 was a low 900°C, thus, formation of mullite acicular crystals was not observed in the molded item.

On the other hand, an adequate formation of mullite acicular crystals was observed in Test Examples 61~68, and the crystals were relatively long. Furthermore, the porosity was sufficiently high and the shrinkage factor was reasonably low.

[Effect of the invention]

As explained above, according to the method of the present invention, a porous body comprising mullite acicular crystals can be easily produced using a simple process consisting of mixing of raw materials, molding, baking, and oxidation and removal of the carbon.

The effect achieved through the method of the present invention is summarized below.

1) A high quantity of a mixed mullite acicular crystal porous body can be produced directly at a relatively low heat-treatment temperature.

2) A light weight and porous material can be produced without an elution process for the vitreous body with a solution such as HF or a hot alkali solution.

3) The treatment with a solution such as HF or a hot alkali solution is not required, thus, the thickness is not limited, and the method can be applied to items with a complex shape.

Furthermore, according to the method of the present invention, the porous body produced has sufficiently high purity, as is, but complete removal of the vitreous body can be performed with HF, as well.

In this case, the porous material makes permeation of the HF in the molded item easy. As a result, the treatment time is reduced. For the same reason, treatment of a thick molded item can be easily performed.

Furthermore, shrinkage as a result of baking is very low in

many cases, thus, the dimensional stability of the target porous body is high.

The porous body produced according to the method of the present invention has a structure comprising mullite acicular crystals having low air-flow resistance, uniform pore size, and high heat-resistance, and high chemical stability, and can be used for a variety of applications. For example, the porous body can be used as a filter material, catalytic carrier, bacterial carrier, insulation material, and as a reinforcement material for plastics, metals, and ceramics, as well.

4. Brief description of figures

Fig. 1 is a graph that shows the relationship between the baking temperature and bulk specific gravity.

Agent Tohru Tanabe, patent attorney

Table - I

	AlF ₃ wt%	C wt. ratio	1300°C			
			Yield of acicular crystal	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contractio n factor %
Comp Ex 1	0	0	x	2.12	21	20.6
Comp Ex 2	0	3	x	2.00	25	17.0
Comp Ex 3	0	5	x	1.92	29	15.0
Comp Ex 4	0	10	x	1.74	36	10.8
Comp Ex 5	0	30	Δ	1.26	52	7.8
Comp Ex 6	0	50	Δ	1.19	55	9.3
Comp Ex 7	0	100	Δ	0.94	63	2.2
Comp Ex 8	3	0	x	1.76	43	7.6
Comp Ex 9	3	3	x	1.66	44	6.6
Comp Ex 10	3	5	x	1.61	45	6.0
Comp Ex 11	3	10	x	1.49	48	5.0
Comp Ex 12	3	30	x	1.22	54	3.8
Comp Ex 13	3	50	x	1.16	56	4.3
Comp Ex 14	3	100	x	0.99	60	1.6
Comp Ex 15	5	0	x	1.50	48	4.0
Comp Ex 16	5	3	○	1.44	49	3.9
Test Ex 1	5	5	⊙	1.40	50	3.8
Test Ex 2	5	10	⊙	1.35	51	3.5
Test Ex 3	5	30	⊙	1.18	56	3.5
Test Ex 4	5	50	⊙	1.15	58	3.6
Test Ex 5	5	100	⊙	1.00	62	1.0

Table - I (cont.)

	AlF ₃ wt%	C wt. ratio	1300°C			
			Yield of acicular crystals	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contractio n factor %
Comp Ex 17	10	0	Δ	1.20	55	2.2
Comp Ex 18	10	3	○	1.19	55	2.2
Test Ex 6	10	5	⊙	1.18	56	2.2
Test Ex 7	10	10	⊙	1.16	56	2.2
Test Ex 8	10	30	⊙	1.10	59	2.0
Test Ex 9	10	50	⊙	1.10	59	1.8
Test Ex 10	10	100	⊙	1.01	61	0
Comp Ex 19	30	0	○	0.90	67	6.7
Comp Ex 20	30	3	○	0.84	68	4.2
Test Ex 11	30	5	⊙	0.81	70	2.6
Test Ex 12	30	10	⊙	0.75	72	0.6
Test Ex 13	30	30	⊙	0.67	78	-1.8
Test Ex 14	30	50	⊙	0.80	72	-2.0
Test Ex 15	30	100	⊙	0.84	68	-3.0
Comp Ex 21	50	0	○	0.65	84	0
Comp Ex 22	50	3	○	0.63	86	-1.0
Test Ex 16	50	5	⊙	0.61	87	-1.5
Test Ex 17	50	10	⊙	0.60	88	-1.9
Test Ex 18	50	30	⊙	0.59	91	-2.5
Test Ex 19	50	50	⊙	0.60	89	-2.7
Test Ex 20	50	100	⊙	0.63	85	-3.5

Table - II

	AlF ₃ wt%	C wt. ratio	1400°C			
			Yield of acicular crystals	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contracti on factor %
Comp Ex 23	0	0	x	2.55	2	22.1
Comp Ex 24	0	3	x	2.30	13	19.0
Comp Ex 25	0	5	x	2.12	19	17.0
Comp Ex 26	0	10	x	1.77	30	12.8
Comp Ex 27	0	30	Δ	1.35	48	7.8
Comp Ex 28	0	50	○	1.29	50	6.4
Comp Ex 29	0	100	○	1.15	54	0.6
Comp Ex 30	3	0	x	1.90	38	16.5
Comp Ex 31	3	3	x	1.78	41	13.9
Comp Ex 32	3	5	x	1.66	42	12.5
Comp Ex 33	3	10	Δ	1.49	45	9.7
Comp Ex 34	3	30	○	1.28	52	6.4
Comp Ex 35	3	50	○	1.23	54	5.0
Comp Ex 36	3	100	○	1.10	59	0.4
Comp Ex 37	5	0	x	1.68	41	13.9
Comp Ex 38	5	3	○	1.53	44	11.5
Test Ex 21	5	5	⊙	1.47	45	10.0
Test Ex 22	5	10	⊙	1.36	48	8.3
Test Ex 23	5	30	⊙	1.23	54	5.6
Test Ex 24	5	50	⊙	1.18	56	4.3
Test Ex 25	5	100	⊙	1.07	59	0.3

Table - II (cont.)

	AlF ₃ wt%	C wt. ratio	1400°C			
			Yield of acicular crystals	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contractio n factor %
Comp Ex 39	10	0	Δ	1.46	47	10.2
Comp Ex 40	10	3	○	1.38	49	8.7
Test Ex 26	10	5	⊙	1.34	50	8.0
Test Ex 27	10	10	⊙	1.24	53	6.6
Test Ex 28	10	30	⊙	1.10	59	3.9
Test Ex 29	10	50	⊙	1.09	59	2.5
Test Ex 30	10	100	⊙	1.00	62	0.1
Comp Ex 41	30	0	○	1.02	62	4.0
Comp Ex 42	30	3	○	0.94	64	3.2
Test Ex 31	30	5	⊙	0.90	66	2.5
Test Ex 32	30	10	⊙	0.82	69	1.2
Test Ex 33	30	30	⊙	0.73	74	-1.8
Test Ex 34	30	50	⊙	0.79	70	-3.0
Test Ex 35	30	100	⊙	0.80	71	-1.0
Comp Ex 43	50	0	○	0.70	80	0
Comp Ex 44	50	3	○	0.67	81	-0.7
Test Ex 36	50	5	⊙	0.66	82	-1.4
Test Ex 37	50	10	⊙	0.64	84	-2.3
Test Ex 38	50	30	⊙	0.63	86	-3.2
Test Ex 39	50	50	⊙	0.66	83	-3.8
Test Ex 40	50	100	⊙	0.66	82	-2.5

Table - III

	AlF ₃ wt%	C wt. ratio	1300°C			
			Yield of acicular crystals	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contractio n factor %
Comp Ex 45	0	0	Δ	2.53	4	30.0
Comp Ex 46	0	3	Δ	2.25	12	26.4
Comp Ex 47	0	5	Δ	2.10	21	23.8
Comp Ex 48	0	10	Δ	1.77	33	19.0
Comp Ex 49	0	30	Δ	1.38	47	11.5
Comp Ex 50	0	50	○	1.34	48	8.8
Comp Ex 51	0	100	○	1.11	56	1.3
Comp Ex 52	3	0	Δ	2.50	6	29.0
Comp Ex 53	3	3	Δ	2.13	20	24.4
Comp Ex 54	3	5	Δ	1.98	26	22.0
Comp Ex 55	3	10	Δ	1.60	38	17.0
Comp Ex 56	3	30	○	1.31	51	9.6
Comp Ex 57	3	50	○	1.28	51	7.7
Comp Ex 58	3	100	○	1.19	58	1.0
Comp Ex 59	5	0	Δ	2.47	8	28.0
Comp Ex 60	5	3	○	2.00	25	24.0
Test Ex 41	5	5	⊙	1.80	30	21.1
Test Ex 42	5	10	⊙	1.49	41	15.7
Test Ex 43	5	30	⊙	1.26	54	8.4
Test Ex 44	5	50	⊙	1.23	53	5.5
Test Ex 45	5	100	⊙	1.07	59	-0.3

Table - III (cont.)

	AlF ₃ wt%	C wt. ratio	1500°C			
			Yield of acicular crystals	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contraction factor %
Comp Ex 61	10	0	Δ	2.39	11	29.5
Comp Ex 62	10	3	○	1.65	36	22.6
Test Ex 46	10	5	⊙	1.50	45	20.0
Test Ex 47	10	10	⊙	1.25	53	14.0
Test Ex 48	10	30	⊙	1.10	59	5.3
Test Ex 49	10	50	⊙	1.10	58	2.7
Test Ex 50	10	100	⊙	1.02	61	0.2
Comp Ex 63	30	0	○	1.00	63	4.3
Comp Ex 64	30	3	○	0.91	66	3.0
Test Ex 51	30	5	⊙	0.87	68	2.1
Test Ex 52	30	10	⊙	0.82	71	0.7
Test Ex 53	30	30	⊙	0.79	75	-1.8
Test Ex 54	30	50	⊙	0.80	72	-2.0
Test Ex 55	30	100	⊙	0.79	71	-0.5
Comp Ex 65	50	0	○	0.72	81	0.5
Comp Ex 66	50	3	○	0.66	82	0
Test Ex 56	50	5	⊙	0.65	83	0
Test Ex 57	50	10	⊙	0.63	85	-0.1
Test Ex 58	50	30	⊙	0.59	89	-2.2
Test Ex 59	50	50	⊙	0.61	86	-2.8
Test Ex 60	50	100	⊙	0.67	82	-1.4

Table - IV

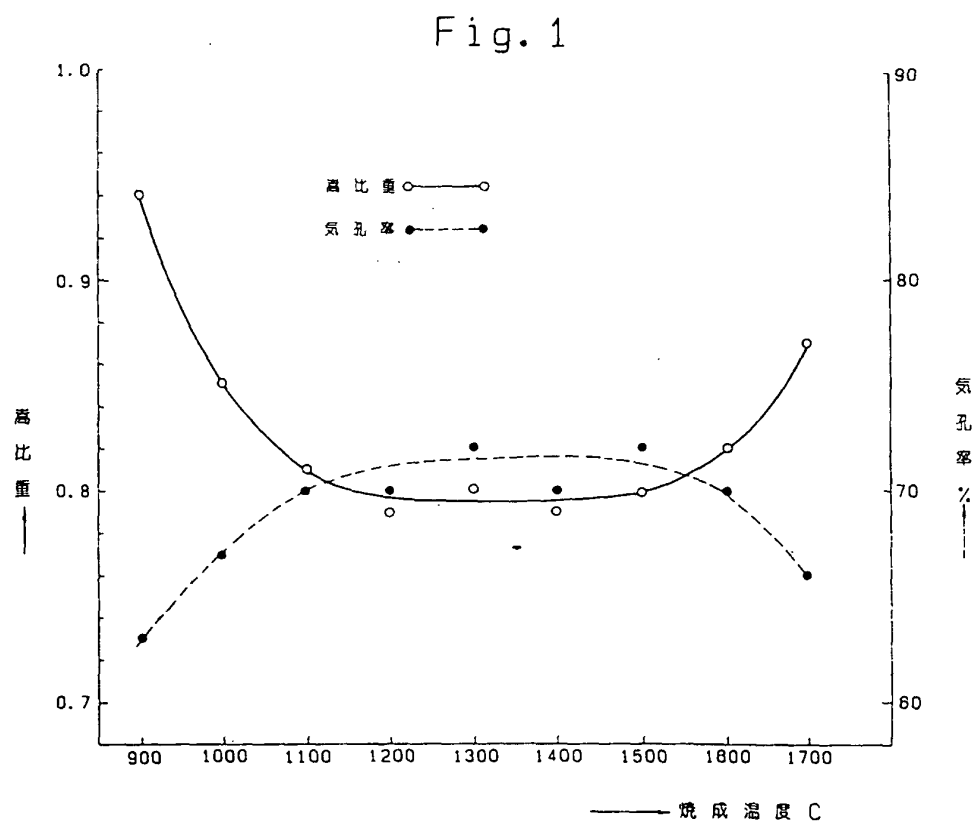
	Baking Temp. °C	Yield of Acicular crystals	Bulk Sp. Gravity	Porosity %	Contraction factor %
Comp Ex 67	900	x	0.94	63	-1.1
Test Ex 61	1000	⊙	0.85	67	-2.2
Test Ex 62	1100	⊙	0.81	70	-2.4
Test Ex 63	1200	⊙	0.79	70	-2.0
Test Ex 64	1300	⊙	0.80	72	-2.0
Test Ex 65	1400	⊙	0.79	70	-3.0
Test Ex 66	1500	⊙	0.80	72	-2.0
Test Ex 67	1600	⊙	0.82	70	-2.0
Test Ex 68	1700	⊙	0.87	66	-1.1

Translators notes: Comp Ex = Comparative Example

Table V

Component	Wt%
SiO ₂	49.3
Al ₂ O ₃	36.0
Fe ₂ O ₃	0.22
TiO ₂	0.06
CaO	0.02
MgO	0.03
K ₂ O	0.01
Na ₂ O	0.07
lg. loss	14.1

Fig. 1



Key:

open circles - Bulk specific gravity

solid circles - porosity

Left vertical axis - Bulk specific gravity

Right vertical axis - Porosity

Horizontal axis - Baking temperature C

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-193782

⑮ Int. Cl.⁵
C 04 B 38/06

識別記号 庁内整理番号
D 7202-4G

④ 公開 平成4年(1992)7月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 11 頁)

⑤ 発明の名称 ムライト多孔質体の製造方法

② 特 願 平2-321062

② 出 願 平2(1990)11月27日

⑦ 発 明 者 斎 藤 正 宣 東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノ
フラックス株式会社内

⑦ 発 明 者 森 幹 雄 東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノ
フラックス株式会社内

⑦ 出 願 人 東芝モノフラックス株 東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル
式会社

⑦ 代 理 人 弁理士 田 辺 徹

明 細 書

1. 発明の名称

ムライト多孔質体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 95～50重量%の粘土と5～50重量%の AlF_3 からなる合計物100重量部に対し炭素粉末を5～100重量部の割合で配合した混合物を成形し、その成形体をムライト針状結晶の生成温度で焼成した後、再び加熱して残留カーボンを酸化除去することによって交錯したムライト針状結晶を残すムライト多孔質体の製造方法。

(2) 95～50重量%のカオリナイト粉末と5～50重量%の AlF_3 粉末からなる合計物100重量部に対し黒鉛粉末を5～100重量部の割合で配合した混合物を成形し、その成形体を1200～1500℃で焼成し

た後、再び加熱して残留カーボンを酸化除去することによって交錯したムライト針状結晶を残すムライト多孔質体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

本発明はムライト多孔質体の製造方法に関する。

[従来の技術]

ムライト多孔質体の製造方法として幾つかの方法が公知である。

例えば、天然鉱物を用いたムライト多孔質体の製造方法が知られている。まず粘土を成形し、次にその成形体を焼成して、焼成物内にムライト針状結晶を生成せしめる。そのあと、ムライト針状結晶と共に生成した多量のガラス状物質をHF等で溶出すると、不溶性のムライト針状結晶が交錯した状態で残り、多孔質体を得る。日本セラミックス協会学術

論文誌 96 [11] 1081-86 (1988) 及び 98 [4] 339-47 (1990) を参照。

これと同様の方法として特公平 2-12910 号発明が公知である。

一般にムライト針状結晶はアルミナ成分とシリカ成分からなるムライトの組成よりもシリカ成分の過剰な組成範囲において生成し易い。過剰なシリカ成分はムライトの生成温度で一般に液相のガラス状物質を形成する。液相を伴う反応は針状結晶が生成しやすい環境である。

従来技術に共通していることはムライト針状結晶を効率よく生成するために積極的にこの液相反応を利用していることである。

〔発明が解決しようとする課題〕

全面的な液相反応の利用はムライト針状結晶の生成に極めて有効であるが、ムライト針

状結晶からなる多孔質体を得るという観点から考えた場合、従来技術は次のような不都合な点を持っている。

1) 高温焼成が必要である。例えば多くの場合 1400～1700℃の高温を必要としている。

2) 最終的に多孔質体を得るために HF、熱アルカリを使用して不要なガラス状物質を溶出する操作が必要である。

3) ガラス状物質を溶出する前の焼成された成形体は緻密であり、HF 液が内部に浸透しにくい。ムライト針状結晶は HF に対して比較的難溶性ではあるが長時間接触すると徐々に溶解してしまう。したがって短時間の HF 処理しか使用出来ない。そのため厚みのある成形体や、複雑な形状の成形体を作ることが出来ない。

本発明の目的はこのような従来技術の不都合

— 3 —

合な点を克服したムライト多孔質体の製造方法を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

本願の第 1 発明の要旨はで 95～50 重量%の粘土と 5～50 重量%の AlF_3 からなる合計物 100 重量部に対し炭素粉末を 5～100 重量部の割合で配合した混合物を成形し、その成形体をムライト針状結晶の生成温度で焼成した後、再び加熱して残留カーボンを酸化除去することによって交錯したムライト針状結晶を残すムライト多孔質体の製造方法である。

本願の第 2 発明の要旨は 95～50 重量%のカオリナイト粉末と 5～50 重量%の AlF_3 粉末からなる合計物 100 重量部に対し黒鉛粉末を 5～100 重量部の割合で配合した混合物を成形し、その成形体を 1200～1500℃で焼成した後、再び加熱して残留

— 5 —

— 4 —

カーボンを酸化除去することによって交錯したムライト針状結晶を残すムライト多孔質体の製造方法である。

〔作用〕

AlF_3 と炭素は相乗的に作用して粘土中に生成するムライト針状結晶の生成温度を下げる。しかも、その生成量を増す。また、炭素粉末は焼成中にガラスマトリックスを多数の小塊の状態で分散し、還元気化して系外に排出する。残った炭素は酸素含有雰囲気中で加熱され、酸化消失し、最終的に交錯したムライト針状結晶からなる多孔質体が残る。

〔実施例〕

以下に、本発明の実施例を詳細に説明する。

本発明は、主として交錯する多数のムライト針状結晶よりなる軽質で通気抵抗の小さなムライト多孔質体の製造方法に関する。

本発明において、粘土とは Al_2O_3 及び

— 6 —

SiO_2 を主要成分として含む多種類の粘土鉱物をさす。

このような粘土鉱物は焼成により化学反応を起こし、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を生成する。

通常、このような粘土鉱物は結晶水を伴っている。結晶水は適当な温度で仮焼されることによって脱水され無水物となる。

本発明における配合割合は原則として結晶水を伴った場合を想定して計算するが、もちろん無水物にも適用することが出来る。無水物を使用する場合は、結晶水を持つ粘土から結晶水を取去った場合を想定して配合割合を決定する。

一般に無水物よりも結晶水を含む粘土を使用した方が、ムライト針状結晶の収率が大きい。また、結晶水を含む粘土を使用すると、結晶水を含まない粘土を使用した場合に較べ

て結晶の長さがいっそう長くなる傾向がある。

同様に粘土鉱物の種類をムライト針状結晶の収率の面から判断すると、カオリナイトが最も好ましい。

本発明で使用し得る他の粘土鉱物は、ハロイサイト、デッカイト、ボールクレー、チャイナクレー、フィーラクレー、フリントクレー、ソフトクレー、頁岩粘土、木節粘土、蛙目粘土、熱水性粘土などがある。場合によってはベントナイトのように SiO_2 と Al_2O_3 以外の金属酸化物を比較的多く含んだ粘土も用いることが出来る。

なお、粘土は非常に微細な結晶なので、使用に際してさらに小さく粉砕する必要はない。

炭素は焼成反応の段階で化学記号 C で表される物質と、C を容易に生成し得る物質をさす。このような炭素は、例えば前者はカーボンブラック、ガラス状炭素、活性炭、天然黒

— 7 —

鉛、人造黒鉛、炭素繊維、熱分解炭素及び不浸透炭素であり、後者はフェノール樹脂、フラン樹脂、アクリル樹脂などの合成樹脂である。

このような炭素の中で黒鉛は特に好ましい物質である。黒鉛の使用はムライト針状結晶の発達に特に著しいし、またムライト針状結晶の収率も大きい。炭素は、通常、粉末にして用いられる。粉末の寸法は、小さいほうが反応性の観点から好ましいが、あまり小さすぎると成形性の観点から好ましくない、通常、直径 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度で用いられる。炭素はムライト針状結晶の生成と発達を促進し、さらにムライト針状結晶の生成にあずからない過剰 SiO_2 を分散する働きと、還元して最終的に気化し揮発させる働きを持つ。

このように焼成過程で生成する過剰の SiO_2 又は SiO_2 を主成分とするガラス状物

— 8 —

質からなる小さい塊の状態で成形体の中で分散して存在する。

したがって炭素の働きによって生成した針状結晶は SiO_2 又は SiO_2 を主成分とするガラス状物質によって緻密な状態に埋められることがない。ほぼ均質で連通した無数の間隙を周囲に持つことになる。このような成形体の中の適度な間隙は焼成の最終段階において上述した SiO_2 成分が揮発するための通路となる。

AlF_3 は粘土と共にムライト針状結晶の生成に必要な Al_2O_3 成分の供給源となるとともに、ムライト針状結晶の生成する温度を下げる働きを持つ。

使用時には、出来るだけ細かく粉砕して使用する。

本発明においては前述のごとく所定の原料を所定量配合して混合物をつくり、この混合

— 9 —

— 10 —

物を成形し、その成形体を焼成する。そのとき、ある程度密封した容器内で焼成するのが好ましい。ある程度密封した容器とは、封はされているが焼成に際し容器内の過剰の SiO_2 成分が炭素により還元されて容器外へ揮発出来るような機能を持つ容器をいう。

焼成段階における容器内の雰囲気は特に限定されない。例えば非酸化性の雰囲気でもよいし、少量の酸素を含んでいてもよい。酸素を含む場合は容器内の炭素は一部酸化除去されるが、少なくとも焼成の完了時点まで容器内に一部の炭素が残っているような状態は許容出来る。具体的にいえば、このような容器は、例えば蓋付のルツボの場合、蓋をした状態又は蓋を一部開けておくような状態で容易に得られる。

焼成後、容器内には、交錯したムライト針状結晶、このムライト針状結晶の間隙に分散

した状態で存在する不定形のムライト物質、及び炭素などからなる成形体が残る。

この成形体を空气中又は酸素含有雰囲気中で加熱し、残留炭素を酸化除去する。

加熱温度は残留炭素を酸化除去できる温度であればよく、特に限定しない。通常、 800°C 前後の温度が適用される。具体的には、例えば焼成に使用した容器を所定の温度に維持した状態で蓋をとり、開放状態にすることによって行われる。

成形は公知の方法で行われる。例えば原料の混合物に少量の水や有機溶媒又はこれらに結合剤を含んだ溶液を添加し、プレス成形法、押出し成形法などによって成形する。結合剤を使用する場合は、ムライト針状結晶の生成を妨げないものの中から選ばれる。そのような結合剤として、例えば各種有機系合成樹脂、天然糊材、コロイド状シリカ、コロイド状ア

— 1 1 —

ルミナ、コロイド状ジルコニア等を挙げることができる。

本発明で使用する AlF_3 と粘土の合計物において、 AlF_3 の割合を $5 \sim 50\%$ としたのは 5% 未満では粘土のムライト化温度を十分に下げることが出来ないし、またムライトの針状化を十分に促進することが出来ないからである。

また AlF_3 の割合が 50% 超の範囲では成形することが困難であるからである。

AlF_3 と粘土の合計物 100 部に対して炭素を $5 \sim 100$ 部加えとしたのは、 5 部未満では、不定形のガラス状物質やムライト物質をムライト針状結晶の間隙に分散させることが出来ないし、ムライトの針状化を促進させることが出来ないからである。

また 100 部超では成形することが困難であるからである。

— 1 3 —

— 1 2 —

焼成温度は $1000 \sim 1700^\circ\text{C}$ にするのが好ましい。というのは、 1000°C 未満ではムライト針状結晶が生成しにくいからである。一方、 1600°C 以上ではムライト針状結晶の他に $\beta\text{-SiC}$ も生成するようになるし、また一度生成したムライト針状結晶は一部が分解熔融し嵩比重が大きくなる傾向を持つ。特に 1700°C を超す範囲では、ムライト針状結晶の分解が著しくなり、適当でない。

焼成温度が $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲は特に好ましい範囲である。この範囲ではムライト針状結晶の発達が特に著しいし、その生成量も多いからである。

〔実験例〕

本発明をさらに具体的に説明するために実験例を用いて説明する。

ニュージーランド産のカオリンの粉末と、 AlF_3 の粉末と黒鉛の粉末を種々の配合比

— 1 4 —

率に配合した。これらの混合物に3%のポリビニルアルコール溶液を添加して良く配合し、200Kg/cm²の圧力でプレス成形し、厚み5mmの板状物とした。

配合の方法はカオリンとAlF₃の合計物中のAlF₃の含有量を5%、10%、30%、50%と変化させ、このカオリンとAlF₃との合計物100部に対しそれぞれ黒鉛の粉末を5部、10部、30部、50部、100部と変化させた。

成形体をそれぞれ蓋付のアルミナルツボに入れてをして電気炉の中で1300℃、1400℃、1500℃の3種類の温度で2時間焼成した。ついでルツボの蓋を開け、800℃で2時間加熱し、残留黒鉛を酸化除去し、ムライト多孔質体を得た。

別に比較例としてカオリンとAlF₃の合計に対しAlF₃の含有量を0%、3%とし

黒鉛の粉末の添加割合をカオリンとAlF₃の合計100部に対し0部、3部とした配合物について前述の実験例と同様に成形し、各温度で焼成した。

得られたムライト多孔質体についてムライト針状結晶の生成量の観察、気孔率%、嵩比重、収縮率%を測定した。測定結果を原料配合割合と共に第1表～第3表に示す。

第1表、第2表、第3表はそれぞれ1300℃、1400℃、1500℃の焼成温度に対応する。また、実験に使用したニュージーランド産のカオリンの分析値を第5表に示す。

各表において収縮率%は焼成前の寸法に対する、焼成前後の寸法差の割合とする。正の数値は焼成により収縮したことを示し、負の数値は焼成により膨張したことを示す。

ムライト針状結晶の生成量の観察結果は4種類に分類し×、△、○、◎で表示する。針

— 15 —

状結晶の生成量は△<○<◎の順に多くなり、×はムライト針状結晶が全く生成していないグループを示す。

△及び○はムライト針状結晶が生成しても少量であり、本発明の範囲外のグループであることを示す。◎はムライト針状結晶の生成量が最大のグループであることを示し、本発明の範囲内であることを示す。

第1表～第3表において比較例1～16、17、18、19～20、21、22、23～38、39、40、41、42、43、44、45～60、61、62、63、64、65、66は、いずれもAlF₃の含有量が0～3%又は黒鉛の添加量が0～3部の範囲であり、ムライト針状結晶が全く生成していないか、生成していても少量で不満足な量であることを示す。また、比較例は、すべて気孔率も小さく焼成に伴う収縮率も大きな値を

— 17 —

— 16 —

示した。

これに対し、実験例はいずれもAlF₃の含有量が5～50%及び黒鉛の添加量が5～100部の範囲であり、針状化状態は、◎で表されるように、ムライト針状結晶の生成量は満足出来る量であった。同時に大部分で、気孔率も十分大きく、収縮率も小さな値を示した。また、この条件のものは生成したムライト針状結晶の長さも比較的長い傾向を示した。

次に焼成温度について実験例を参照して述べる。

表1～3で示した配合の内、AlF₃の含有量が30%、黒鉛の添加量が50%の配合につき、改めて焼成温度を900℃から1000℃間隔で1700℃まで変化させた試験を行った。

その結果を第4表と、第1図に示す。

— 18 —

第4表において、比較例67は焼成温度が900℃と低いため成形体中にムライト針状結晶は全く生成しなかった。

これに対し、実験例61～68では、いずれも十分な量のムライト針状結晶が生成し、その長さも長かった。同時に気孔率も十分に高く、また収縮率も十分に小さかった。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明の方法によれば、原料の配合、成形、焼成、炭素の酸化除去といった簡単な工程でムライト針状結晶からなる多孔質体を容易に得ることが出来る。

本発明の方法における効果は以下のように要約できる。

1) 比較的低温の加熱処理で、直接に多量のムライト針状結晶の交錯した多孔質体を作ることができる。

2) HFや熱アルカリ液によりガラス状物

質の溶出処理をしなくても、軽量でかつ多孔質のものが得られる。

3) HFや熱アルカリ液による処理を必要としないので、肉厚に対する制限がないし、複雑な形状にも適用できる。

なお、本発明の方法によると、得られた多孔質体は、そのままで十分に純度が高いがさらにHFを用いてガラス状物質を完全に除去することも出来る。

この場合、既に多孔質体となっているのでHFが容易に成形体の内部に浸透することができる。したがって、処理時間を短くすることができる。同様な理由で肉厚の成形体も容易に処理することが出来る。

また、ほとんどの場合、焼成収縮が極めて小さいので、目的とする多孔質体の寸法安定性が高い利点を持つ。

本発明の方法によって得られた多孔質体は、

— 19 —

— 20 —

通気抵抗が小さく、気孔の大きさも一定しており、耐熱性でかつ化学的に安定したムライト針状結晶からなっているので、各種の用途に用いることが出来る。例えば濾過材、触媒担体、微生物担体、断熱材や、プラスチック、金属、セラミック等の強化材として用いることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は焼成温度と嵩比重の関係を示すグラフである。

代理人 弁理士 田辺 徹



— 21 —

表-1

	AlF ₃ 重量%	C 重量比	1300°C			
			針狀結晶量	嵩比重	気孔率%	収縮率%
比較例 1	0	0	×	2.12	21	20.6
比較例 2	0	3	×	2.00	25	17.0
比較例 3	0	5	×	1.92	29	15.0
比較例 4	0	10	×	1.74	36	10.8
比較例 5	0	30	△	1.26	52	7.8
比較例 6	0	50	△	1.19	55	9.3
比較例 7	0	100	△	0.94	63	2.2
比較例 8	3	0	×	1.76	43	7.6
比較例 9	3	3	×	1.66	44	6.6
比較例 10	3	5	×	1.61	45	6.0
比較例 11	3	10	×	1.49	48	5.0
比較例 12	3	30	×	1.22	54	3.8
比較例 13	3	50	×	1.16	56	4.3
比較例 14	3	100	×	0.99	60	1.6
比較例 15	5	0	×	1.50	48	4.0
比較例 16	5	3	○	1.44	49	3.9
実験例 1	5	5	◎	1.40	50	3.8
実験例 2	5	10	◎	1.35	51	3.5
実験例 3	5	30	◎	1.18	56	3.5
実験例 4	5	50	◎	1.15	58	3.6
実験例 5	5	100	◎	1.00	62	1.0
比較例 17	10	0	△	1.20	55	2.2
比較例 18	10	3	○	1.19	55	2.2
実験例 6	10	5	◎	1.18	56	2.2
実験例 7	10	10	◎	1.16	56	2.2
実験例 8	10	30	◎	1.10	59	2.0
実験例 9	10	50	◎	1.10	59	1.8
実験例 10	10	100	◎	1.01	61	0
比較例 19	30	0	○	0.90	67	6.7
比較例 20	30	3	○	0.84	68	4.2
実験例 11	30	5	◎	0.81	70	2.6
実験例 12	30	10	◎	0.75	72	0.6
実験例 13	30	30	◎	0.67	78	-1.8
実験例 14	30	50	◎	0.80	72	-2.0
実験例 15	30	100	◎	0.84	68	-3.0
比較例 21	50	0	○	0.65	84	0
比較例 22	50	3	○	0.63	86	-1.0
実験例 16	50	5	◎	0.61	87	-1.5
実験例 17	50	10	◎	0.60	88	-1.9
実験例 18	50	30	◎	0.59	91	-2.5
実験例 19	50	50	◎	0.60	89	-2.7
実験例 20	50	100	◎	0.63	85	-3.5

表-2

	AlF ₃ 重量%	C 重量比	1400℃			
			針狀結晶量	嵩比重	気孔率%	収縮率%
比較例 2 3	0	0	×	2. 5 5	2	22. 1
比較例 2 4	0	3	×	2. 3 0	13	19. 0
比較例 2 5	0	5	×	2. 1 2	19	17. 0
比較例 2 6	0	10	×	1. 7 7	30	12. 8
比較例 2 7	0	30	△	1. 3 5	48	7. 8
比較例 2 8	0	50	○	1. 2 9	50	6. 4
比較例 2 9	0	100	○	1. 1 5	54	0. 6
比較例 3 0	3	0	×	1. 9 0	38	16. 5
比較例 3 1	3	3	×	1. 7 8	41	13. 9
比較例 3 2	3	5	×	1. 6 6	42	12. 5
比較例 3 3	3	10	△	1. 4 9	45	9. 7
比較例 3 4	3	30	○	1. 2 8	52	6. 4
比較例 3 5	3	50	○	1. 2 3	54	5. 0
比較例 3 6	3	100	○	1. 1 0	59	0. 4
比較例 3 7	5	0	×	1. 6 8	41	13. 9
比較例 3 8	5	3	○	1. 5 3	44	11. 5
実験例 2 1	5	5	◎	1. 4 7	45	10. 0
実験例 2 2	5	10	◎	1. 3 6	48	8. 3
実験例 2 3	5	30	◎	1. 2 3	54	5. 6
実験例 2 4	5	50	◎	1. 1 8	56	4. 3
実験例 2 5	5	100	◎	1. 0 7	59	0. 3
比較例 3 9	10	0	△	1. 4 6	47	10. 2
比較例 4 0	10	3	○	1. 3 8	49	8. 7
実験例 2 6	10	5	◎	1. 3 4	50	8. 0
実験例 2 7	10	10	◎	1. 2 4	53	6. 6
実験例 2 8	10	30	◎	1. 1 0	59	3. 9
実験例 2 9	10	50	◎	1. 0 9	59	2. 5
実験例 3 0	10	100	◎	1. 0 0	62	0. 1
比較例 4 1	30	0	○	1. 0 2	62	4. 0
比較例 4 2	30	3	○	0. 9 4	64	3. 2
実験例 3 1	30	5	◎	0. 9 0	66	2. 5
実験例 3 2	30	10	◎	0. 8 2	69	1. 2
実験例 3 3	30	30	◎	0. 7 3	74	-1. 8
実験例 3 4	30	50	◎	0. 7 9	70	-3. 0
実験例 3 5	30	100	◎	0. 8 0	71	-1. 0
比較例 4 3	50	0	○	0. 7 0	80	0
比較例 4 4	50	3	○	0. 6 7	81	-0. 7
実験例 3 6	50	5	◎	0. 6 6	82	-1. 4
実験例 3 7	50	10	◎	0. 6 4	84	-2. 3
実験例 3 8	50	30	◎	0. 6 3	86	-3. 2
実験例 3 9	50	50	◎	0. 6 6	83	-3. 8
実験例 4 0	50	100	◎	0. 6 6	82	-2. 5

表-3

	AlF ₃ 重量%	C 重量比	1500°C			
			針狀結晶量	嵩比重	気孔率%	収縮率%
比較例 4 5	0	0	△	2. 53	4	30. 0
比較例 4 6	0	3	△	2. 25	12	26. 4
比較例 4 7	0	5	△	2. 10	21	23. 8
比較例 4 8	0	10	△	1. 77	33	19. 0
比較例 4 9	0	30	△	1. 38	47	11. 5
比較例 5 0	0	50	○	1. 34	48	8. 8
比較例 5 1	0	100	○	1. 11	56	1. 3
比較例 5 2	3	0	△	2. 50	6	29. 0
比較例 5 3	3	3	△	2. 13	20	24. 4
比較例 5 4	3	5	△	1. 98	26	22. 0
比較例 5 5	3	10	△	1. 60	38	17. 0
比較例 5 6	3	30	○	1. 31	51	9. 6
比較例 5 7	3	50	○	1. 28	51	7. 7
比較例 5 8	3	100	○	1. 19	58	1. 0
比較例 5 9	5	0	△	2. 47	8	28. 0
比較例 6 0	5	3	○	2. 00	25	24. 0
実験例 4 1	5	5	◎	1. 80	30	21. 1
実験例 4 2	5	10	◎	1. 49	41	15. 7
実験例 4 3	5	30	◎	1. 26	54	8. 4
実験例 4 4	5	50	◎	1. 23	53	5. 5
実験例 4 5	5	100	◎	1. 07	59	-0. 3
比較例 6 1	10	0	△	2. 39	11	29. 5
比較例 6 2	10	3	○	1. 65	36	22. 6
実験例 4 6	10	5	◎	1. 50	45	20. 0
実験例 4 7	10	10	◎	1. 25	53	14. 0
実験例 4 8	10	30	◎	1. 10	59	5. 3
実験例 4 9	10	50	◎	1. 10	58	2. 7
実験例 5 0	10	100	◎	1. 02	61	0. 2
比較例 6 3	30	0	○	1. 00	63	4. 3
比較例 6 4	30	3	○	0. 91	66	3. 0
実験例 5 1	30	5	◎	0. 87	68	2. 1
実験例 5 2	30	10	◎	0. 82	71	0. 7
実験例 5 3	30	30	◎	0. 79	75	-1. 8
実験例 5 4	30	50	◎	0. 80	72	-2. 0
実験例 5 5	30	100	◎	0. 79	71	-0. 5
比較例 6 5	50	0	○	0. 72	81	0. 5
比較例 6 6	50	3	○	0. 66	82	0
実験例 5 6	50	5	◎	0. 65	83	0
実験例 5 7	50	10	◎	0. 63	85	-0. 1
実験例 5 8	50	30	◎	0. 59	89	-2. 2
実験例 5 9	50	50	◎	0. 61	86	-2. 8
実験例 6 0	50	100	◎	0. 67	82	-1. 4

表-4

	焼成温度 ℃	針状結晶量	嵩比重	気孔率 %	収縮率 %
比較例67	900	×	0.94	63	-1.1
実験例61	1000	◎	0.85	67	-2.2
実験例62	1100	◎	0.81	70	-2.4
実験例63	1200	◎	0.79	70	-2.0
実験例64	1300	◎	0.80	72	-2.0
実験例65	1400	◎	0.79	70	-3.0
実験例66	1500	◎	0.80	72	-2.0
実験例67	1600	◎	0.82	70	-2.0
実験例68	1700	◎	0.87	66	-1.1

表5

成 分 (重量%)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	lg. Loss
49.3	36.0	0.22	0.06	0.02	0.03	0.01	0.07	14.1

Fig. 1

